

10/018482
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 00 / 0545

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 26 JUL 2000

WIPO

PCT

Bescheinigung

ESU

Die Merck Patent GmbH in Darmstadt/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Vorrichtung und Verfahren zur Derivatisierung von Formkörpern"

am 23. Juni 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 J und B 01 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 3. Januar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Joust

Aktenzeichen: 199 28 719.8

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

**Vorrichtung und Verfahren zur Derivatisierung
von Formkörpern**

Vorrichtung und Verfahren zur Derivatisierung von Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Derivatisierung von Formkörpern mit kovalent gebundenen Polymeren, sowie eine Vorrichtung zur
5 Durchführung dieses Verfahrens.

Aus der Literatur sind verschiedene Trägermaterialien bekannt, die mit kovalent gebundenen Polymeren derivatisiert sind. Dabei kann die Derivatisierung über mehrere Schritte, beispielsweise Kondensations-
10 reaktionen oder radikalische Reaktionen erfolgen. Es können Block- oder Pfropfpolymerisate entstehen.

Üblicherweise werden die Derivatisierungen im Batch-Verfahren durchgeführt, wie beispielsweise in DE 43 10 964 und EP 0 337 144. Dort
15 wird die Derivatisierung von Hydroxylgruppen-haltigen Trägern mit Methacrylsäurederivaten, Allylaminen etc. unter Katalyse von Cer(IV)-Salzen beschrieben. In diesen Verfahren wird der zu derivatisierende Träger kontinuierlich während der gesamten Reaktionsdauer in der Reaktionslösung gerührt bzw. die Lösungen über die gesamte Dauer der
20 Reaktion umgepumpt oder durchgepumpt.

Aus den Patentanmeldungen DE 195 01 726, WO 96/22 316 und DE 196 24 813 sind polymerisationsfähige Derivate von Polyamiden, sowie
25 Verfahren zur Polymerisation auf derartig derivatisierten Polyamiden bekannt. Der zu modifizierende Formkörper wird in einem von außen beheizbaren Reaktionsrohr derivatisiert. Dabei wird das Polymer mit dem Monomer zur Reaktion gebracht, wobei die Reaktionslösung ständig unter Heizen durch- oder umgepumpt wird.

30 Die Reaktionsführung während der einzelnen Reaktionsschritte, vor allem dem der Aufpolymerisation, ist von wesentlicher Bedeutung für die Qualität der erhaltenen Polymere. Die entstehenden derivatisierten Formkörper

zeigen oft eine inhomogene Verteilung des aufgetragenen Polymers. Weiterhin kommt es bei porösen Formkörpern bzw. Membranen durch Filtrationseffekte in der Faserstruktur zur Anreicherung von Homopolymer, das nur schwer zu entfernen ist.

5

Es besteht also die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das die Produktion von derivatisierten Formkörpern mit einem hohen und einheitlichen Polymerisationsgrad ermöglicht. Zusätzlich soll die Anreicherung von Homopolymer in porösen Formkörpern vermindert werden.

10

Es wurde gefunden, daß eine abweichende Reaktionsführung starke Verbesserungen bezüglich Polymerisationsgrad und einheitlicher räumlicher Verteilung des Polymeren ergibt. Während die Reaktionslösung bei den Verfahren aus dem Stand der Technik über die gesamte Dauer der Reaktion, inklusive Heizphase, umgepumpt oder durchgepumpt wird, steigt die Qualität der Produkte erheblich, wenn der Fluß nach Äquilibrieren des Reaktionsraums mit der Reaktionslösung unterbrochen wird und das Reaktionsgemisch von außen ohne weiteres Umpumpen erhitzt und zur Reaktion gebracht wird.

15

20

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Derivatisierung von Formkörpern, umfassend eine Polymerisationsstufe und optionale Vorreaktionen und polymeranaloge Umsetzungen, wobei mindestens eine der Reaktionsstufen folgende Reaktionsschritte umfaßt:

25

- a) Äquilibrieren des Reaktionsraumes mit der Reaktionslösung,
- b) Temperieren des Reaktionsraumes auf eine Temperatur, die kleiner oder gleich der Schwellentemperatur ist,
- c) optionales Aufheizen bis zur Schwellentemperatur,
- d) Abschalten des Flusses,
- e) Heizen des Reaktionsraumes auf Reaktionstemperatur.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform werden zusätzlich ein oder mehrere weitere Schritte nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt.

5 Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine Vorrichtung zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, umfassend einen Reaktor mit Wärmeaustauschvorrichtung, ein oder mehrere Vorlagegefäße, die über ein oder mehrere Zuläufe mit Pumpen und/oder Ventilen mit dem Reaktor verbunden sind, ein oder mehrere Wärmetauscher zum Vortemperieren der
10 Lösungen, einen Ablauf aus dem Reaktor und vorzugsweise eine Steuer- oder Regelvorrichtung zur Kontrolle der Verfahrensschritte. Reaktor, Ablauf und Auffanggefäß sowie die Vorlagen sind mit Armaturen versehen, die es erlauben, daß Lösungen umgepumpt und durchgepumpt werden können.

15 Eine bevorzugte Ausführungsform der Vorrichtung sind weiterhin zwei oder mehrere über Verteilerstücke parallel geschaltete Reaktoren.

In Abbildung 1 ist eine erfindungsgemäße Reaktionsanlage mit Doppelmantelreaktor gezeigt.

20

In Abbildung 2 ist ein Verteilerkopf für eine Anlage mit sechs Reaktoren gezeigt.

25 Als Basispolymer geeignete poröse und unporöse Formkörper sind dem Fachmann bekannt und können auch teilweise kommerziell bezogen werden.

Dazu gehören z.B. die unter dem Handelsnamen NYLON® bekannten
30 Polymere, z.B. NYLON® 66 und NYLON® 6.

Erfindungsgemäße Basispolymere sind auch Basisträger mit funktionellen Gruppen wie primären oder sekundären aliphatischen Hydroxylgruppen, wie beispielsweise vernetzte oder unvernetzte Polysaccharide auf Agarose- oder Cellulosebasis und deren Derivate, weiterhin Polymere auf
5 Dextranbasis und andere Polymere wie sie z.B. in DE 43 10 964 offenbart sind.

10 Poröse oder unporöse Formkörper bestehend aus derartigen Basispolymeren sind erfindungsgemäß beispielsweise perlförmige Formkörper, Membranen, Schläuche, Hohlfasermembranen, Spiralmembranen, Schwämme, Gelpartikel, keramische Formkörper oder Polymermatten wie z.B. Cellulosematten.

15 Bei der Derivatisierung polyamidischer Formkörper mit kovalent gebundenen Polymeren werden typischerweise im ersten Reaktionsschritt ungesättigte Reste in das Polyamid eingeführt. Dazu können die aus DE 195 01 726 und DE 196 24 813 bekannten Reaktionsfolgen dienen.

Gemeinsam ist diesen Reaktionsfolgen, daß ein ethylenisch ungesättigtes Derivatisierungsmittel, d.h. eine amino- oder carboxyreaktive Verbindung,
20 die eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, mit den Aminobeziehungsweise Carboxylgruppen des Polyamids zur Reaktion gebracht werden. Aminoreaktive Verbindungen, wie beispielsweise Glycidylmethacrylat oder Vinylazlactonderivate, sind dem Fachmann grundsätzlich in großer Zahl bekannt und können beispielsweise DE 195 01 726 und DE
25 196 24 813 entnommen werden. In analoger Weise ist es möglich, die freien Carboxylgruppen von Polyamiden zu derivatisieren, so daß diese ebenfalls als reaktive Gruppierung für eine Polymerisation zur Verfügung stehen. Dazu können Verbindungen, die mit Carboxylgruppen reagieren können, und die polymerisierbare Doppelbindungen enthalten, z.B.
30 Allylamin, verwendet werden.

Soweit das Basispolymer sowohl Carboxyl- als auch Aminogruppen enthält, ist es möglich, wie in DE 196 24 813 offenbart, die Beladungsdichte zu erhöhen, indem vor der Umsetzung mit dem ethylenisch ungesättigten Derivatisierungsmittel eine Umsetzung mit einem bifunktionellen Derivatisierungsmittel erfolgt, d.h. mit einer Diaminoverbindung oder mit einer Dicarbonsäure oder einem Dicarbonsäureanhydrid. So können beispielsweise durch die Umsetzung mit 1,2-Ethylendiamin zusätzliche Aminogruppen in das Basispolymer eingeführt werden, die wie oben beschrieben weiter umgesetzt werden können. Als Diaminoverbindungen sind insbesondere α,ω -Diaminoalkane, wie zum Beispiel 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan oder 1,6-Diaminohexan bevorzugt. Es ist ebenfalls möglich, die Aminogruppen des Polyamids mit einer Dicarbonsäure oder einem Dicarbonsäureanhydrid umzusetzen, um anschließend an den Carboxylgruppen polymerisierbare Doppelbindungen einzufügen.

Nach Einführung der polymerisierbaren Doppelbindung erfolgt die Polymerisation von Monomeren an die Doppelbindungen, wobei ein Blockpolymerisat entsteht, das gegebenenfalls die mit den Monomeren eingeführten funktionellen Gruppen enthält. Erfindungsgemäße Monomere, sind Bausteine, wie sie in DE 195 01 726 und DE 196 24 813 offenbart werden.

Zur Darstellung von Formkörpern mit definierten Eigenschaften, können die Monomeren, die aufpolymerisiert werden, bestimmte funktionelle Gruppen, erfindungsgemäß auch Separationseffektoren genannt, tragen. Genauso können erfindungsgemäß Separationseffektoren in einem weiteren Reaktionsschritt nach der Blockpolymerisation an reaktive Gruppen, die über die Monomeren eingeführt wurden, angebunden werden. Separationseffektoren, wie beispielsweise ionische Gruppen wie Sulfon- oder Carbonsäuregruppen, substituierte Amine, hydrophobe Gruppierungen, Metallchelat-Gruppierungen, thiophile Reste, chirale Reste, Funktionalitäten

zur Anbindung von Enzymen oder Antikörpern, sind dem Fachmann in großer Zahl bekannt und werden beispielsweise in DE 195 01 726 und DE 196 24 813 offenbart.

5 Die derivatisierten und polymermodifizierten erfindungsgemäßen Formkörper, die an den aufpolymerisierten Ketten Separationseffektoren enthalten, können für Stofftrennungen oder als Ionentauscher in ähnlicher Weise eingesetzt werden, wie es beispielsweise für partikuläre Sorbenzien mit ähnlichen Separationseffektoren üblich ist.

10 Reaktionsfolgen für die genannten Umsetzungen sind dem Fachmann bekannt.

15 Die vorzugsweise verwendeten Polyamide, wie z.B. NYLON® 66 oder NYLON® 6 enthalten nur endständige freie Carboxyl- und/oder Aminogruppen. In diesem Fall entsteht bei der Polymerisation mit Monomeren auf das derivatisierte Basispolymer ein Blockpolymerisat. Falls das Basispolymer neben den endständigen freien Carboxyl- und/oder Aminogruppen noch seitenständige freie Carboxyl- und/oder Aminogruppen enthält, so
20 entstehen zusätzlich seitenständige polymerisierbare Gruppen. Bei einer anschließenden Polymerisation findet dann zusätzlich zur Bildung des Blockpolymers eine Pfropfung statt. Block- und Pfropfpolymerisate werden zusammengefaßt erfindungsgemäß als polymermodifizierte Basispolymere oder polymermodifizierte Materialien bezeichnet. Block- und
25 Pfropfpolymerisation wird erfindungsgemäß als Aufpolymerisieren zusammengefaßt.

30 Grundsätzlich läßt sich die erfinderische Lehre für alle Verfahren anwenden, bei denen monomere Bausteine auf einen Träger aufpolymerisiert werden, wobei sowohl Block- wie auch Pfropfpolymerisate entstehen können. Eingeschlossen ist dabei beispielsweise auch die

Propfpolymerisation auf Träger mit Hydroxylgruppen, bei der Cer (IV) als Katalysator eingesetzt wird.

5 Beispielhaft wird im Folgenden die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei der Derivatisierung von Polyamiden näher erläutert.

Das erfindungsgemäße diskontinuierliche Verfahren zur Darstellung polymermodifizierter Basispolymere kann für alle beschriebenen Stufen der Reaktionssequenzen eingesetzt werden, d.h.

- 10
- Bei Vorreaktionen, die vor dem Aufpolymerisieren durchgeführt werden und beispielsweise
 - zur Erhöhung der Dichte der derivatisierbaren funktionellen Gruppen,
 - zur Derivatisierung der funktionellen Gruppen eines Basisträgers mit Verbindungen, die eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten,
- 15
- dienen,
 - bei der Aufpolymerisation,
 - bei polymeranalogen Umsetzungen, wie weiteren Modifikationen und Einführung von Separationseffektoren nach der Aufpolymerisation.

20 Die verschiedenen Stufen der Reaktionssequenz werden erfindungsgemäß als Reaktionsstufen bezeichnet. Die Zusammensetzungen der Reaktionslösungen, die für die einzelnen Reaktionsstufen benötigt werden, sind dem Fachmann aus den Verfahren, wie sie beispielsweise in DE 195 01 726, WO 96/22 316 und DE 196 24 813 offenbart werden, bekannt.

25 Den größten Vorteil bringt die erfindungsgemäße Reaktionsführung bei der Aufpolymerisation mit sich. Dort ist es erstmals möglich, sowohl einen hohen und homogenen Polymerisationsgrad zu erzielen als auch die Permeabilität von porösen Formkörpern zu erhalten.

30 Besonders bei inhomogenen Formkörpern können jedoch in jeder Reaktionsstufe durch das erfindungsgemäße Verfahren Vorteile erzielt

werden. Durch das schnelle Umpumpen der Reaktionslösung und die sorgfältige Äquilibration des Reaktionsraumes liegt an jedem Ort des Formkörpers eine ähnliche Konzentration der Reaktionslösung vor. Dies gewährleistet in der Reaktionsphase, in der durch Unterbrechung des Flusses dieser Zustand nicht mehr verändert wird, eine homogene Verteilung der Reaktanden und somit ein homogenes Produkt. Wird dagegen auch während der Reaktionsphase umgepumpt, kann es während der Reaktion zu einer unterschiedlichen Verteilung der Reaktionslösung im Formkörper kommen, was eine inhomogene Bedeckung des Formkörpers mit dem Reaktionsprodukt zur Folge hat. Dieser Aspekt legt die erfindungsgemäße Reaktionsführung außer bei der Polymerisation auch bei den anderen Reaktionsschritten nahe.

Typischerweise werden deshalb der Aufpolymerisation vorangehende oder nachfolgende optionale Reaktionsstufen, erfindungsgemäß als Vorreaktionen bzw. polymeranaloge Umsetzungen bezeichnet, ebenso nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt wie die Polymerisation selbst. Es ist jedoch genauso möglich, eine oder mehrere der Reaktionsstufen nach anderen Verfahren, z.B. unter ständigem Pumpen, durchzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einer erfindungsgemäßen Reaktionsanlage durchgeführt. In Abbildung 1 ist ein Beispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens dargestellt. Kernstück der Anlage ist ein Reaktor (1). In seiner bevorzugten Ausführung ist der Reaktor röhrenförmig mit einer Länge von 10 bis 100 cm und einem Durchmesser von 2 bis 90 cm. Diese Ausführung dient zur Derivatisierung von Formkörpern, die ohne weitere Hilfsmittel in den Reaktor eingebracht werden können. Bei anderen Formkörpern, wie beispielsweise gewickelten Flachmembranen mit Abstandshaltern, können Halterungsvorrichtungen oder entsprechende Aussparungen in den Reaktor eingearbeitet sein. Da während der Reaktionen temperiert werden

muß, ist der Reaktor (1) mit einer Wärmetauschvorrichtung versehen. Bevorzugterweise ist dies ein Doppelmantel (2), der durch einen angeschlossenen Wärmetauscher (3) temperiert werden kann. Auch andere Methoden zum Temperieren sind dem Fachmann bekannt, d.h.

5 andere Reaktorformen, in die Wärmetauscher eingebaut oder angeschlossen sind. Weiterhin ist die erfindungsgemäße Anlage nicht auf nur ein Reaktionsgefäß beschränkt. Durch die Notwendigkeit einer Wärmetauschvorrichtung können die Reaktoren nicht beliebig vergrößert werden, da sonst der Wärmeaustausch nur ungenügend schnell erfolgt.

10 Erfindungsgemäß kann jedoch der Durchsatz der Anlage stark erhöht werden, indem über geeignete Verteiler parallel bis zu beispielsweise 12 Reaktoren angesteuert werden. Die Verteiler, die den parallelen gleichmäßigen Zu- und Abstrom der Lösungen aus den einzelnen Reaktoren ermöglichen sind typischerweise über kurze Rohrstücke oder

15 Schläuche mit den Reaktoren verbunden. Ähnliche Verteilerstücke regeln den Flüssigkeitszu- und ablauf in den Wärmetauschern, die die einzelnen Reaktoren umgeben. Erfindungsgemäß bedeutet deshalb der Ausdruck Reaktor oder Reaktionsrohr neben einem Einzelreaktor auch mehrere parallel geschaltete Reaktoren oder Reaktionsrohre.

20 An das Reaktionsrohr (1) angeschlossen sind ein oder mehrere Vorlagebehälter (4), aus denen über ein oder mehrere Pumpen (5) Reaktionslösungen oder Waschlösungen über Zuleitungen in den Reaktor gepumpt werden können. Vorzugsweise ist die Zuleitung zum Reaktionsrohr mit

25 einem zweiten Wärmetauscher (6) versehen, so daß die Lösungen vortemperiert in den Reaktor gepumpt werden können. Weiterhin besitzt der Reaktor einen Abfluß (7). Dieser führt im Falle des Durchpumpens einer Lösung in ein Abfallgefäß (8), im Falle des Umpumpens zurück in die Zuleitung zum Reaktor. Die Kontrolle der einzelnen Reaktionsschritte d.h.

30 der Temperatur, Durchflußrate, Zufuhr der Reaktionslösungen etc. kann manuell oder automatisch über eine integrierte Steuervorrichtungen erfolgen. Regelmechanismen und Steuervorrichtungen, die eine solche

Kontrolle ermöglichen, sind dem Fachmann bekannt. Um der Reaktionsführung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Rechnung zu tragen, müssen alle Pumpen und Ventile, die für den Transport und das Mischen der benötigten Reaktionslösungen sorgen, sehr flexibel zu steuern sein.

5 Beispielsweise müssen folgende Betriebszustände realisiert werden können:

- zyklisches Umpumpen durch den Reaktor
- zyklisches Umpumpen durch den Reaktor unter Einschluß eines Wärmetauschers
- 10 - zyklisches Umpumpen durch den Reaktor unter Einschluß eines Vorratsgefäßes
- Durchpumpen eines oder mehrerer Reagenzien durch den Reaktor
- Durchpumpen durch den Reaktor und in den Abfall
- Stoppen des Durchpumpens oder Umpumpens

15 Diese Betriebszustände sind beispielsweise mit Vorrichtungen wie in Abbildung 1 gezeigt und naheliegenden Varianten dieser Vorrichtung möglich. Dazu müssen die Pumpen und Ventile parallel oder unabhängig voneinander bedient werden können. Zusätzlich müssen für das Durchpumpen oder Umpumpen der Lösungen jeweils unterschiedliche

20 Ventile parallel oder unabhängig voneinander bedient werden können.

In Abbildung 2 ist ein Verteilerkopf für das parallele Ansteuern von 6 Reaktoren dargestellt. Teilabbildung A zeigt eine Seitenansicht, Teilabbildung B einen Schnitt durch den Verteilerkopf entlang der Ebene E.

25

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden während der einzelnen Reaktionsstufen verschiedene Reaktionsschritte oder -Phasen durchlaufen. Zunächst wird der im Reaktor befindliche Formkörper mit der Reaktionslösung gesättigt. Dies geschieht durch schnelles Umpumpen oder

30 Durchpumpen der Reaktionslösung. Beim Umpumpen wird die Reaktionslösung nach dem Durchströmen des Reaktors wieder zurückgeführt und erneut durch den Reaktor gepumpt; beim Durchpumpen wird die

Reaktionslösung nach dem einmaligen Durchströmen der Anlage
verworfen. Erfindungsgemäß können die Sättigung des Reaktionsraumes,
d.h. des Reaktors mit dem darin befindlichen Formkörper, mit der
Reaktionslösung sowie weitere Reaktionsschritte wie das Vortemperieren
5 der Reaktionslösung durch Umpumpen oder Durchpumpen der Reaktions-
lösung oder einer Kombination der beiden Möglichkeiten erfolgen.
Vorzugsweise wird während der Sättigungsphase von ca. 3-30 min die
Reaktionslösung mit einer linearen Flußrate von 2-100 cm/min durch den
Reaktor gepumpt. Dies wird erfindungsgemäß als schnelles Durchpumpen
10 bezeichnet und entspricht ungefähr einem Durchfluß von 5 Bettvolumina,
was eine homogene Verteilung der Reaktionslösung im Reaktionsraum
garantiert. Dauer und Flußrate während der Durchmischungsphase können
jedoch je nach Anwendung auch über die angegebenen Werte hinaus
variiert werden.

15 Nach Sättigung des Reaktors mit der Monomerlösung wird entweder der
Fluß direkt durch Abschalten der Pumpe unterbrochen, oder bevorzugter-
weise die Pumpe auf Rücklauf gestellt. Während dieser Umpumpphase
wird die Reaktionslösung mit dem Wärmetauscher (6) vortemperiert.
20 Vorzugsweise liegt die Temperatur in dieser Phase unterhalb der
Schwellentemperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit nur bis zu 1/10
der Geschwindigkeit während der eigentlichen Reaktion beträgt. Grund
dafür ist, daß erst nach Äquilibrieren des Reaktionsraumes und Abschalten
des Flusses die Umsetzung starten soll. Das Vortemperieren während des
25 Umpumpens ermöglicht ein schnelleres Aufheizen nach Abschalten des
Flusses. Besonders wichtig ist diese Vorgehensweise bei der
Aufpolymerisation. Dabei darf die Temperatur während des
Vortemperierens nicht so hoch gewählt werden, daß thermisch initiiertes
Radikalzerfall erfolgt. Anderenfalls würde es zu einer Homopolymerisation
30 der Monomeren schon vor Eintritt in den Reaktor kommen und somit zu
undefinierten Reaktionsbedingungen und Filtrationseffekten. Die
Schwellentemperatur bei der Verwendung von 2,2'-Azobisobutyronitril

(AIBN) ist deshalb beispielsweise bei ca. 60°C anzusetzen. Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die Halbwertszeit des Azoisobutyronitrils bei 60°C ca. 21 Stunden beträgt. Während einer Aufwärmphase von einer halben Stunde würden sich somit 1,2% des AIBN zersetzen.

5

| Temperatur [°C] | Halbwertszeit [h] |
|-----------------|-------------------|
| 37 | 962.5 |
| 43 | 275 |
| 50 | 96.25 |
| 60 | 21.15 |
| 100 | 0.12 |

10

Tab. 1 Halbwertszeiten der thermischen Zersetzung von AIBN

15 Erfindungsgemäß wird die Sättigung des Reaktionsraumes mit der Reaktionslösung sowie die optionale anschließende Vortemperierung der Reaktionslösung bis an die Schwellentemperatur als Äquilibration des Reaktionsraumes bezeichnet. Nach der Äquilibration wird erfindungsgemäß der Fluß unterbrochen und das Gemisch durch Temperieren des Mantels mit Wärmetauscher (3) von außen auf die Reaktionstemperatur
20 gebracht. Die Reaktionstemperatur richtet sich nach der Art der Umsetzung und ist dem Fachmann aus anderen Verfahren bekannt. Durch diese Reaktionsführung bleibt die Konzentration der Monomere während der Polymerisation zeitlich und räumlich konstant und es kommt nicht zu einer lokalen Anreicherung von Homopolymer. Nach der Reaktion wird die
25 Reaktionslösung abgepumpt und der Reaktor mit entsprechenden Lösungsmitteln gespült.

Die nach dem erfindungsgemäßen Reaktortyp und Verfahren erhaltenen. Polymere besitzen einen hohen und einheitlichen Polymerisationsgrad. Die
30 Permeabilität von Membranen und Kapillaren wird bei einer Derivatisierung mit diesem Verfahren nicht entscheidend verändert.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

Beispiel

Reaktionsfolge zur Herstellung eines schwachen Anionentauschers (DEA-Typ)

Packung des Reaktionsrohres

In das Reaktionsrohr werden zwei Polyamidbündel mit haarnadelförmig gekrümmten Kapillaren gepackt. Es handelt sich um Polyamidfasern der Fa. Membrana GmbH des Typs 386c mit einem Außendurchmesser von 520 µm und einem Innendurchmesser von 300 µm. Die mittlere Porenweite beträgt 0,4 µm. Bei maximalem Raumerfüllungsgrad können ca. 5890 Kapillaren pro Bündel gepackt werden. Bei einer Länge von 138 mm pro Bündel und einer Membranporosität von ca. 60% beträgt das Membranvolumen 230 ml.

Derivatisierung der Aminoendgruppen des Polyamids mit Glycidylmethacrylat

In 2250 ml Wasser und 750 ml 1,4-Dioxan werden 187 g Epoxypropylmethacrylat und 330 g Natronlauge (32%) gelöst. Diese Lösung wird mit einem Fluß von 600 ml/min 3 Minuten durch den Reaktor gepumpt.

Anschließend wird auf Rücklauf geschaltet. Durch den Wärmetauscher (6) wird die Reaktionslösung auf eine Temperatur von 42 °C gebracht. Die Pumpe wird abgestellt und bei einer Wassermanteltemperatur von 55 °C 1,5 Stunden stehen gelassen. Anschließend wird mit je 3,5 Litern Wasser, Aceton und Toluol gewaschen.

Blockpolymerisation mit Glycidylmethacrylat

In 3300 ml Toluol werden 570 g Epoxypropylmethacrylat und 18,7 g Azoisobutyronitril gelöst. Diese Lösung wird mit einem Fluß von 600 ml/min 3 Minuten durch den Reaktor gepumpt. Anschließend wird auf Rücklauf geschaltet. Durch den Wärmetauscher (6) wird die Reaktionslösung auf eine Temperatur von 60 °C gebracht. Die Pumpe wird abgestellt und bei einer Wassermanteltemperatur von 93 °C 2 Stunden stehen gelassen. Anschließend wird mit je 3,5 Litern Wasser, Aceton und Toluol gewaschen.

Reaktion der Epoxygruppen mit Diethylamin

Eine Lösung von 1,5 l Diethylamin in 1,5 l Wasser wird mit einem Fluß von 600 ml/min 3 Minuten durch den Reaktor gepumpt. Anschließend wird auf Rücklauf geschaltet. Durch den Wärmetauscher (6) wird die Reaktionslösung auf eine Temperatur von 65 °C gebracht. Die Pumpe wird abgestellt und bei einer Wassermanteltemperatur von 65 °C 3 Stunden stehen gelassen. Anschließend wird mit 4 Litern Wasser gewaschen.

Verbesserung der Biokompatibilität

Eine Lösung von 750 ml Ethanolamin in 3000 ml Wasser wird mit einem Fluß von 600 ml/min 4 Minuten durch den Reaktor gepumpt. Anschließend wird auf Rücklauf geschaltet. Durch den Wärmetauscher (6) wird die Reaktionslösung auf eine Temperatur von 44 °C gebracht. Die Pumpe wird abgestellt und bei einer Wassermanteltemperatur von 60 °C 2,5 Stunden stehen gelassen. Anschließend wird mit je 3,5 Litern Wasser, 1 M Natronlauge und Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Ausgangsmasse des Membranmaterials betrug 66 g. Nach der Modifikation hatte das Material eine Masse von 100 g, was bezüglich der Masse des Ausgangspolymers einer Massenzunahme von 51 % entspricht.

- 5 Zur Untersuchung der Gleichmäßigkeit der Beschichtung wurden aus unterschiedlichen Bereichen der Membranmatten Testsegmente entnommen (jeweils 64 Kapillaren, 101 mm lang).

| Membranposition im Reaktionsrohr | Masse nach der Modifikation [g] |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 1. Bündel Außenlage | 0,38 |
| 1. Bündel Mitte | 0,37 |
| 1. Bündel Kern | 0,37 |
| 2. Bündel Außenlage | 0,38 |
| 2. Bündel Mitte | 0,37 |
| 2. Bündel Kern | 0,37 |

Es ergibt sich somit eine sehr gleichmäßige Verteilung der Beschichtung auf dem Polymer.

Ansprüche

- 5 1. Verfahren zur der Derivatisierung von Formkörpern umfassend eine Polymerisationsstufe und optionale Vorreaktionen und polymeranaloge Umsetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Reaktionsstufe folgende Reaktionsschritte umfaßt:
- a) Äquilibrieren des Reaktionsraumes mit der Reaktionslösung;
 - b) Temperieren des Reaktionsraumes auf eine Temperatur, die kleiner oder gleich der Schwellentemperatur ist;
 - 10 c) optionales Aufheizen bis zur Schwellentemperatur;
 - d) Abschalten des Flusses;
 - e) Heizen des Reaktionsraumes auf Reaktionstemperatur.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens eine weitere Reaktionsstufe nach dem Reaktionsablauf nach Anspruch 1 oder 2 durchgeführt wird.
- 20 3. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 oder 2, umfassend einen Reaktor (1), der über eine Wärmetauschvorrichtung (3) temperierbar ist, ein oder mehrere Vorratsgefäße (4), die über ein oder mehrere Zuleitungen mit Pumpen (5) mit dem Reaktor verbunden sind, ein oder mehrere Wärmetauscher (6) zum
- 25 Vortemperieren der Lösungen, einen Ablauf (7) aus dem Reaktor, der derartig angeschlossen ist, daß Lösungen um- und durchgepumpt werden können und eine Steuerungsvorrichtung zur Kontrolle der Verfahrensschritte.

4. Reaktionsanlage nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehrere Reaktoren über Verteilerstücke parallel angesteuert werden können.

5

10

15

20

25

30

Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren und eine Reaktionsanlage zur chemischen Beschichtung von Formkörpern mit kovalent gebundenen Polymeren. Der Polymerisationsschritt und optional vorangehende oder nachfolgende Reaktionsschritte werden in einer Reaktionsanlage mit Wärmeaustauschvorrichtung derart durchgeführt, daß zunächst mit der Reaktionslösung äquilibriert wird, dann der Fluß unterbrochen wird und ohne weiteres Umpumpen der Reaktionslösung von außen auf Reaktionstemperatur und zur Reaktion gebracht wird.

5

10

15

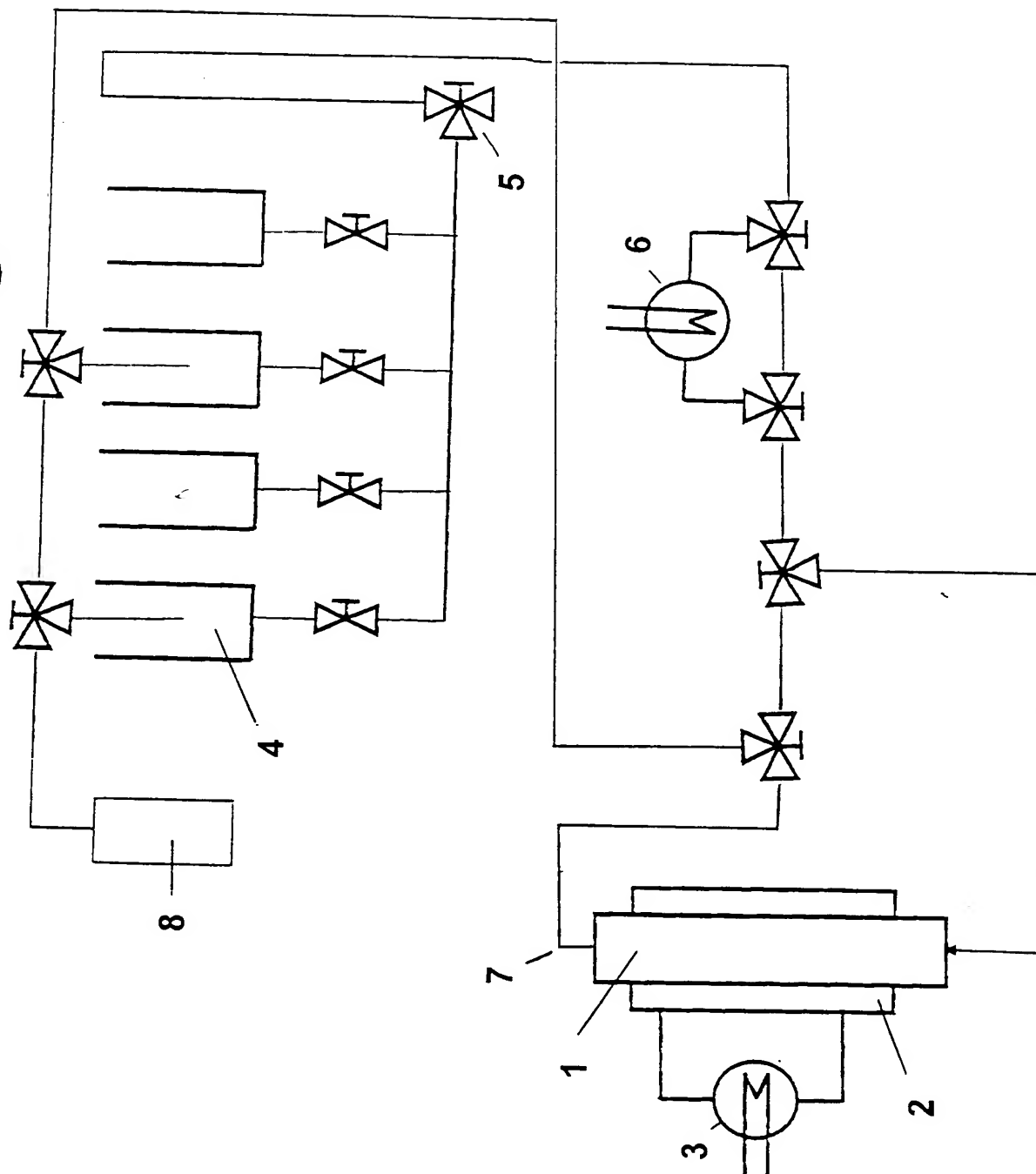
20

25

30

1/2

Fig. 1



2/2

Fig. 2

